

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-247501

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

H01M 8/12

(21)Application number : 09-060094

(71)Applicant : TOTO LTD

KYUSHU ELECTRIC POWER CO
INC

(22)Date of filing : 28.02.1997

(72)Inventor : NAKAYAMA TAKAHARU

TAJIRI HIROAKI

NAGAYAMA HIROYUKI

AIZAWA MASANOBU

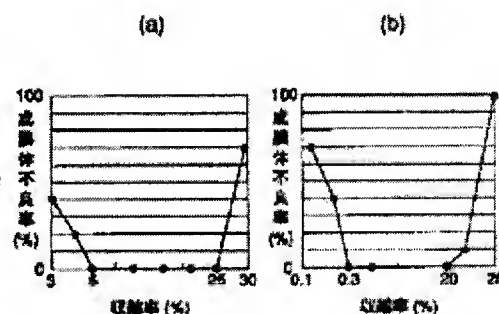
NISHIYAMA HARUO

(54) METHOD FOR FORMING FUEL ELECTRODE OF SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To establish a method for forming a fuel electrode of SOFC, whereby the stress in the interface between electrolyte and fuel electrode generated in the baking process can be lessened and a structural change remains small even when a volume contraction is made at the time of reduction.

SOLUTION: A powder for fuel electrode has a BET value ranging 1-10m²/g and is molded by holding it under a pressure of 100MPa for one minute to form a specimen, whose linear coefficient of contraction under the cell baking conditions should range from 5 to 25%, and film formation process is conducted so as to produce a fuel electrode film on the interface side having a thickness of 5-50μm so as to make contact with the electrolyte. Then another powder for fuel electrode is used as having a BET value ranging 0.5-5m²/g and molded by holding it under a pressure of 100MPa for one minute to form a specimen, whose



linear coefficient of contraction under the cell baking conditions should range from 0.3 to 20%, followed by film formation process for a fuel electrode film on the facial side having a thickness of 20-200 μ m so as to make contact with the mentioned fuel electrode film on the interface side.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-247501

(43)公開日 平成10年(1998)9月14日

(51)Int.Cl.⁶H 0 1 M 4/88
8/12

識別記号

F I

H 0 1 M 4/88
8/12

T

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-60094

(22)出願日 平成9年(1997)2月28日

(71)出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(71)出願人 000164438

九州電力株式会社

福岡県福岡市中央区渡辺通2丁目1番82号

(72)発明者 中山 貴晴

福岡市南区塩原2丁目1番47号 九州電力株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 渡部 温

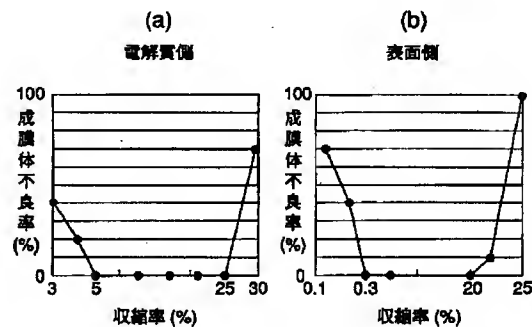
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の燃料極の形成方法

(57)【要約】

【課題】 焼成の際に生じる電解質と燃料極との界面の応力を小さくでき、かつ還元の際の体積収縮によっても構造変化の小さいSOFCの燃料極の形成方法を提供する。

【解決手段】 BET値が $1\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある燃料極粉体であって、この粉体を 100 MPa の圧力下で1分間保持して成形した試料のセルの焼成条件における線収縮率が $5\sim 25\%$ の範囲にあるものを使用することにより、電解質と接触するように厚さが $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の界面側の燃料極膜を成膜する。次に、BET値が $0.5\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある燃料極粉体であって、この粉体を 100 MPa の圧力下で1分間保持して成形した試料のセルの焼成条件における線収縮率が $0.3\sim 20\%$ の範囲にあるものを使用することにより、上記界面側の燃料極膜と接触するように厚さが $20\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の表面側の燃料極膜を成膜する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) BET値が $1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 、b) 100MPa の圧力下で1分間保持して成形した粉体を、セルの焼成条件に同一条件で焼成した場合における線収縮率が $5\sim 25\%$ 、の両条件を満たす燃料極粉体を用いて、電解質膜上に、厚さ $5\sim 50\mu\text{m}$ の界面側の燃料極膜を成膜する工程と、

a) BET値が $0.5\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ 、b) 100MPa の圧力下で1分間保持して成形した粉体を、セルの焼成条件に同一条件で焼成した場合における線収縮率が $0.3\sim 20\%$ 、の両条件を満たす燃料極粉体を用いて、上記界面側の燃料極膜上に、厚さ $20\sim 200\mu\text{m}$ の表面側の燃料極膜を成膜する工程と、

を具備することを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料極の形成方法。

【請求項2】 上記燃料極の成膜をスラリーコート法によって行うことを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、固体電解質型燃料電池の燃料極の形成方法に関する。特に、 NiO/YSZ の焼成応力を低減し、かつ焼結が良好に進むように成膜条件を制御した固体電解質型燃料電池（以下、「SOFC」ともいう。）の燃料極の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の固体電解質型燃料電池の燃料極の形成方法としては、特開平4-121968号に開示されているものがある。この公報に開示されている固体電解質型燃料電池は、電解質板を酸素極と燃料極で両面から挟み、酸素極側に空気を供給すると共に燃料極側に燃料ガスを供給するようにしてあるものを1セルとし、各セルをセパレータを介して多層に積層する構成としたものである。

【0003】上記燃料極は、その微細構造を異にした3種の多孔質の燃料極膜から構成されており、その微細構造が段階的に変化するように、電解質板に接触する方からセパレータの方へ密から粗の順序で燃料極膜を積層させたものである。即ち、燃料極は、電解質板の側が緻密な膜により形成され、表面側が粗孔を有する膜により形成されている。

【0004】また、他の従来の固体電解質型燃料電池の燃料極の形成方法としては、特開平3-155050号に開示されているものがある。この公報に開示されている固体電解質型燃料電池は、固体電解質を酸素極と燃料極で両面から挟む構成としている。この燃料極は、燃料電極微小粒子からなる薄膜層と、粒径が該薄膜層より大きい燃料電極粒子を用いた厚膜層とから構成されている。上記固体電解質には薄膜層が直接接触するように形

成され、この薄膜層の上には厚膜層が形成される。即ち、燃料極は、固体電解質との界面での粒径が小さい電極により構成されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記従来の固体電解質型燃料電池の燃料極として NiO と YSZ の酸化物を使用する場合は、 NiO を電極として機能させるためには NiO を還元処理する必要がある。この還元処理を行うと、 NiO の体積が収縮するので、この収縮の際に応力が生じ、この応力により燃料極にクラックが発生する。このクラック等の発生程度は、 NiO/YSZ の焼結状態によって大きく左右される。

【0006】すなわち、燃料極を強固に焼結させ過ぎると、燃料極を焼成する際において、固体電解質の熱膨張率と燃料極のそれとの差により生じる応力によって固体電解質及びこれと燃料極との界面にクラックが発生し易くなる。これとは反対に、燃料極の焼結が不足していると、燃料極を還元処理する際において、 NiO の体積収縮により生じる応力によって燃料極及びこれと固体電解質との界面にクラックが発生し易くなる。

【0007】したがって、燃料極の焼成の際及び燃料極の還元処理の際に生じる応力を低減し、かつ発電特性を良好に保つには、上記従来の固体電解質型燃料電池の燃料極の形成方法のように、燃料極について固体電解質（電解質板）との界面における気孔径や粒径を制御するだけでは不十分である。

【0008】この発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、原料粉末の収縮率（焼結性）や膜厚などによって焼結状態を制御することにより、焼成の際に生じる電解質と燃料極との界面の応力を小さくし、かつ還元の際の体積収縮によっても構造変化の小さいSOFCの燃料極の形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の固体電解質型燃料電池の燃料極は、a) BET値が $1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 、b) 100MPa の圧力下で1分間保持して成形した粉体を、セルの焼成条件に同一条件で焼成した場合における線収縮率が $5\sim 25\%$ 、の両条件を満たす燃料極粉体を用いて、電解質膜上に、厚さ $5\sim 50\mu\text{m}$ の界面側の燃料極膜を成膜する工程と、

a) BET値が $0.5\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ 、b) 100MPa の圧力下で1分間保持して成形した粉体を、セルの焼成条件に同一条件で焼成した場合における線収縮率が $0.3\sim 20\%$ 、の両条件を満たす燃料極粉体を用いて、上記界面側の燃料極膜上に、厚さ $20\sim 200\mu\text{m}$ の表面側の燃料極膜を成膜する工程と、を具備することを特徴とする。

【0010】また、本発明の固体電解質型燃料電池の燃

料極の形成方法は、上記燃料極の成膜をスラリーコート法によって行うことを特徴とする。

【0011】界面側の燃料極膜については、BET値が $1\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、セルの焼成条件における線収縮率が $5\sim 25\%$ の範囲にある燃料極粉体を使用し、成膜時の膜厚を $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ とする。表面側の燃料極膜については、BET値が $0.5\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、セルの焼成条件における線収縮率が $0.3\sim 20\%$ の範囲にある燃料極粉体を使用し、成膜時の膜厚を $20\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ とする。このように焼結状態等を制御することにより、燃料極を焼成する際において、固体電解質の熱膨張率と燃料極のそれとの差により生じる応力を小さくでき、且つ、燃料極を還元処理する際において、NiOの体積収縮により生じる応力を小さくできる。

【0012】

【発明の実施の形態及び実施例】以下、この発明の一例実施例によるSOFCの燃料極の形成方法について説明する。

(1) 原料粉末の作製：仮焼温度でコントロールすることにより、種々のBET値を有するNiO/YSZ混合粉末を半液相法によって作製した。

【0013】(1.1) 半液相法原料の調整：種々のBET値を有するYSZ粉末と硝酸ニッケル水溶液をNiO/YSZ重量比が $50/50$ となるように混合し、十分に撹拌した。

【0014】(1.2) 乾燥：上述のYSZ粉末と硝酸ニッケル水溶液の混合物の撹拌を行いながらホットスターにて $120^\circ\text{C}\times 5$ 時間の乾燥を行い混合溶液を固化した。

【0015】(1.3) 熱分解：乾燥により固化した混合物に $300^\circ\text{C}\times 15$ 時間の熱処理を行った。これにより、硝酸成分を除去し、NiOとYSZが均一に分散された粉末とした。

【0016】(1.4) 粉碎（解砕）：上記のNiOとYSZとが均一に分散された粉末は凝集粉末であるため、この粉末に機械式の粉碎機あるいはボールミル等の粉碎処理を行った。

【0017】(1.5) BET値調整：使用用途に合ったBET値を有するNiO/YSZ均一混合粉末とするため、 800°C から 1650°C 間での温度にて熱処理を行った。

【0018】上記半液相法によって種々のBET値のNiO/YSZ混合粉末が得られた。これらの粉末の焼結性を以下のように測定し、その結果を図1に示している。

【0019】上記NiO/YSZ混合粉末に重量比で 5% に相当する量の 10% ポリビニルアルコール水溶液をよく混合し、これを乾燥処理し、 100 MPa の圧力下で1分間保持して成形し、この成形体を燃料極としての

成膜体を焼成する場合と同じ条件（ $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ ）で焼成した。この焼成による収縮率（焼結性）とBET値との関係は図1に示す通りであり、図1から分かるように、BET値と焼成収縮との間には相関がある。つまり、BET値が大きいものほど焼成収縮率が大きくなる傾向にある。特に、BET値が $2\sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ の間で収縮率の上昇が急激なものとなっており、BET値が $3\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、BET値の増加に伴う収縮率の上昇が緩やかなものとなっている。

【0020】(2) 成膜・焼成：上記半液相法によって得られた種々のBET値、焼成収縮率を有するNiO/YSZ混合粉末それぞれを、有機溶剤、分散剤としてのポリカルボン酸エステル、消泡剤としての高分子界面活性剤、そして有機バインダーとを混合してスラリーを作製した。これらのスラリーを、それぞれ緻密YSZ電解質膜上にディッピングによりスラリーコートし、さらにその上に上記種々のBET値、焼成収縮率を有する粉末により作製したスラリーをスラリーコートした。これらを乾燥後 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成した。このように種々のBET値、収縮率を有する成膜体を成膜し、その外観を評価した。

【0021】(3) 還元、導電率測定：上記焼成により得られた、YSZ電解質膜と直接接するよう形成された界面側の燃料極膜及びその上に形成された表面側の燃料極膜を、 H_2 10% 含有 N_2 雰囲気、 $1,000^\circ\text{C}\times 10\text{ hr}$ で還元した。その後、四端子法により導電率を測定した。

【0022】図2(a)、(b)は、上記外観評価及び導電率の測定の結果から、成膜体不良率と電解質側及び表面側の収縮率との関係を示す図である。図2(a)から分かるように、YSZ電解質膜と直接接するよう形成された界面側の燃料極膜の焼成収縮率（電解質側の収縮率）が 5% 以上 25% 未満である場合は成膜体不良率が 0% であった。従って、電解質側の収縮率は $5\sim 25\%$ の範囲内にある必要があり、これに対応する燃料極膜のBET値は $1\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0023】図2(b)から分かるように、上記界面側の燃料極膜の上に形成された表面側の燃料極膜の焼成収縮率（表面側の収縮率）が 0.3% 以上 20% 以下である場合は成膜体不良率が 0% であった。従って、表面側の収縮率は $0.3\sim 20\%$ の範囲内にある必要があり、これに対応する燃料極膜のBET値は $0.5\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0024】次に、界面側の燃料極膜の膜厚と表面側の燃料極膜の膜厚をそれぞれ変化させて、成膜体不良について検査した。これについて説明する。

【0025】上記半液相法によって得られたBET値が $2.6\text{ m}^2/\text{g}$ のNiO/YSZ混合粉末及びBET値が $9.0\text{ m}^2/\text{g}$ のNiO/YSZ混合粉末それぞれを、有機溶剤、分散剤としてのポリカルボン酸エステ

ル、消泡剤としての高分子界面活性剤、そして有機バインダーとを混合してスラリーを作製した。BET値が $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末により作製したスラリーを、緻密YSZ電解質膜上にディッピングによりスラリーコートし、その上にBET値が $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末により作製したスラリーをスラリーコートした。これらを乾燥後 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成した。

【0026】上記のように成膜した成膜体の厚さを変化させて、その試料外観を検査し、成膜体不良率を測定した結果を図3に示している。

【0027】図3(a)から分かるように、界面側の燃料極膜の膜厚(電解質側の膜厚)が $50 \mu\text{m}$ 以下である場合は成膜体不良率が0%であった。従って、電解質側の膜厚は $50 \mu\text{m}$ 以下である必要があるが、この膜厚が薄過ぎると導電性が低下するため、界面側の燃料極膜としては少なくとも $5 \mu\text{m}$ の膜厚が必要である。つまり、界面側の燃料極膜の膜厚は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内にある必要がある。また、図3(b)から分かるように、表面側の燃料極膜の膜厚(表面側の膜厚)が $200 \mu\text{m}$ 以下である場合は成膜体不良率が0%であった。従って、表面側の膜厚は $200 \mu\text{m}$ 以下である必要があるが、この膜厚が薄過ぎると導電性が低下するため、表面側の燃料極膜としては少なくとも $20 \mu\text{m}$ の膜厚が必要である。つまり、表面側の燃料極膜の膜厚は $20 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内にある必要がある。

【0028】図2に示す成膜体不良率と電解質側及び表面側の収縮率との関係、図3に示す成膜体不良率と電解質側及び表面側の膜厚との関係から以下のように考察できる。

【0029】YSZ電解質膜と直接接触するように形成された界面側の燃料極膜(電解質側)では、BET値が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下(図2(a)に示す収縮率が5%以下)の場合には、粒径が大きな粉体となるため、より多くの電解質とNiと気相との三相界面を形成するのに不利であり、また、成膜体の焼結性が弱いため、電解質膜との密着性が弱くなり、その結果、SOFCの運転耐久性が劣るものとなり易い。この反対に、BET値が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上(図2(a)に示す収縮率が25%以上)の場合には、原料粉末の焼結が進み易いため、燃料極膜の焼成の際に燃料極膜自体が剥離したり、燃料極膜にクラックが発生し易く、場合によっては空気極支持体までクラックが進展する可能性もある。従って、電解質側では、BET値が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下又は $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のNiO/YSZ混合粉末を使用することは好ましくない。

【0030】一方、表面側の燃料極膜では、図2(b)及び図3(b)からも分かるように、電気抵抗を小さくするために膜厚を厚くする必要があるため、成膜を容易にするには電解質側よりもBET値、焼結性(収縮率)を低くする必要がある。

【0031】以上の説明より、焼成によって生ずる電解質と燃料極膜との界面の応力を小さくし、かつ還元時の体積収縮によっても構造変化の小さい安定な燃料極を作製するには、燃料極膜における界面およびバルク(表面を含む)の焼結状態を原料粉末の収縮率(焼結性)や膜厚などによって細かく制御する必要があるといえる。

【0032】すなわち、次のようにSOFCの燃料極を成膜する必要がある。まず、BET値が $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある燃料極粉体であって、この粉体を 100 MPa の圧力で1分間保持して成形した試料のセルの焼成条件における線収縮率が $5 \sim 25\%$ の範囲にある燃料極粉体を準備し、この燃料極粉体を用いて、電解質と接触するように厚さが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の界面側の燃料極膜を成膜する。この後、BET値が $0.5 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある燃料極粉体であって、この粉体を 100 MPa の圧力で1分間保持して成形した試料のセルの焼成条件における線収縮率が $0.3 \sim 20\%$ の範囲にある燃料極粉体を準備し、この燃料極粉体を用いて、上記界面側の燃料極膜と接触するように厚さが $20 \sim 200 \mu\text{m}$ の表面側の燃料極膜を成膜する。

【0033】上記のように燃料極を成膜すると、燃料極を焼成する際において、固体電解質の熱膨張率と燃料極のそれとの差により生じる応力を小さくすることができる。これによって、固体電解質及びこれと燃料極との界面にクラックが発生することを防止できる。これとともに、燃料極を還元処理する際においても、NiOの体積収縮により生じる応力を小さくし、この体積収縮によっても燃料極膜の構造変化を小さくできる。これによって、燃料極及びこれと固体電解質との界面にクラックが発生することも防止できる。

【0034】尚、上述した燃料極の形成方法により形成された、電解質側の膜厚が $30 \mu\text{m}$ 、表面側の膜厚が $180 \mu\text{m}$ である燃料極膜をSOFCセルに成膜して 1500°C で焼成し、特性の良好であるセルを作製した。このセルの発電評価としては、1%加湿窒素水素混合ガス雰囲気、水素燃料利用率40%、酸化剤としては空気をを用いて 1000°C で運転して発電特性を調べた結果、 $0.5 \text{ W}/\text{cm}^2$ の高い発電出力が得られた。

【0035】

【発明の効果】以上説明したようにこの発明によれば、BET値が $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、セルの焼成条件における線収縮率が $5 \sim 25\%$ の範囲にある燃料極粉体を界面側の燃料極膜に使用し、BET値が $0.5 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、セルの焼成条件における線収縮率が $0.3 \sim 20\%$ の範囲にある燃料極粉体を表面側の燃料極膜に使用している。したがって、焼成の際に生じる電解質と燃料極との界面の応力を小さくでき、かつ還元の際の体積収縮によっても構造変化の小さいSOFCの燃料極の形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

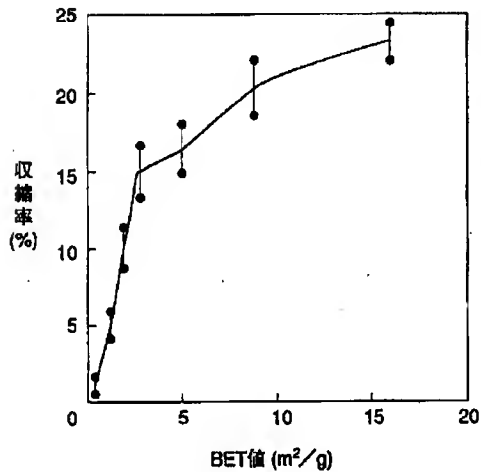
【図1】NiO/YSZ混合粉末のBET値と焼成(1500℃×5hr)による収縮率との関係を示すグラフである。

【図2】図2(a)は、電解質側の燃料極膜における成膜体不良率と収縮率との関係を示すグラフであり、図2(b)は、表面側の燃料極膜における成膜体不良率と収

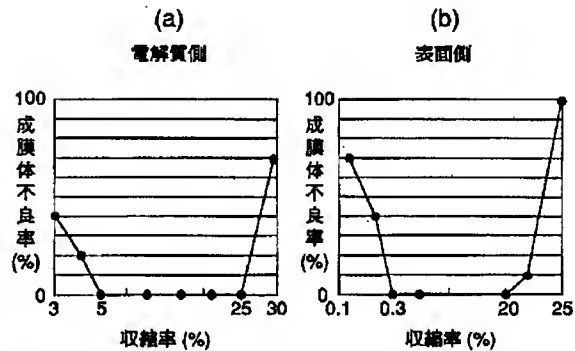
縮率との関係を示すグラフである。

【図3】図3(a)は、電解質側の燃料極膜の膜厚と成膜体不良率との関係を示すグラフであり、図3(b)は、表面側の燃料極膜の膜厚と成膜体不良率との関係を示すグラフである。

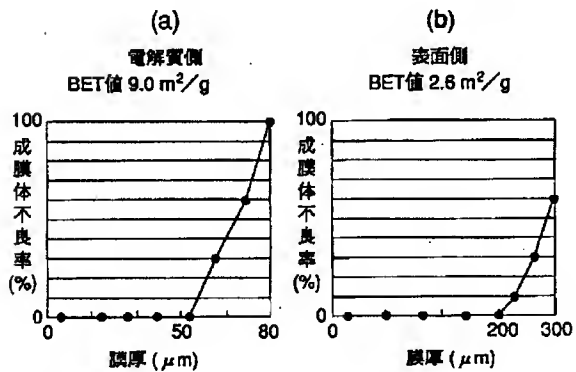
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 田尻 浩昭
福岡市南区塩原2丁目1番47号 九州電力
株式会社総合研究所内
- (72)発明者 永山 博之
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
号 東陶機器株式会社内

- (72)発明者 相沢 正信
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
号 東陶機器株式会社内
- (72)発明者 西山 治男
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
号 東陶機器株式会社内